

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :
MESSAOUDI Ryma
CHENANE Souhila

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : Chimie
Option : Chimie de l'environnement

Thème :

**La dépollution photocatalytique d'un colorant (Tartrazine) en présence de
TiO₂ par rayonnement solaire**

Devant le jury composé de :

KHEDIDJI Sidali	MCB	UAMOB	Président
HABI Ben Hariz Samir	MAA	UAMOB	Examineur
AOUDJIT Lamine	MRB	UDES	Encadreur
BERRICHE Lakhdar	MAA	UAMOB	Co-Encadreur

Année Universitaire 2019/2020

Remerciement

Tout d'abord nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, la volonté et la santé pour réaliser ce mémoire.

Ce travail a été effectué sous l'encadrement de Mr AOUDJIT Lamine .On le remercie vivement pour son encadrement brillant, pour ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail. C'est grâce à lui que le travail a pris le bon chemin. Nous le remercions chaleureusement.

Nous remercions aussi notre Co-encadreur Mr BARRICHE Lakhdar pour son aide et ses conseils .Nous voudrions également vous témoigner notre profonde gratitude pour votre enseignement et accompagnons passée et récent qui font de nous une fierté d'être vos étudiantes.

Nous remercions le président du jury de soutenance Mr KHEDIDJI Sidali, ainsi l'examineur Mr HABI Ben Hariz Samir d'avoir consacré une partie de leurs temps au lecteur de ce mémoire et accepté de faire partie de son jury.

Nous remercions d'une façon particulière nos familles pour leur soutien et leur encouragement ainsi que nos amis.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de prêt et de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents Fahima et Abdelmalek qui m'ont toujours soutenue et a l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études. Que dieu me les protège.

A mon grand frère Hichem : aucune dédicace ne serait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours pour toi, tu étais toujours à mes côtés merci pour tous cher frère.

A mon petit frère Nassim

A mes sœur : Amel Houda et Rbiha et leurs familles

A mes nièces : Smaïl, Houssem, Hamid, Lili

A ma grand-mère Adada dieu la protège

A tous mes oncles surtout mon oncle Madjid

A ma tante Yamina

A la mémoire de mon oncle Salah et ma grand-mère Mbarka

A Mohand Ouamar Salhi et sa famille

A mes copines : Souhila, Nassima...

A ma binôme Souhila et sa famille

A tous ceux qui me chers et que j'ai amis de citer.

Ryma

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents Saïd et Sadia pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leur prières tout au long de mes études

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon fiancé Halim

Et bien sûr à mes frères Hakim, Hassen et Housseem

A mes sœurs Siham et Lydia pour leur encouragement

.....

A toute ma famille

A ma belle-famille

A ma binôme Ryma

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci

Souhila

SOMMAIRE

Liste des figures et des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....01

CHAPITRE I: GENERALITES SUR L'EAU ET SON TRAITEMENT

Introduction

I.1. Définition de la pollution des eaux.....02

I.2. Origines de la pollution.....02

I.3. Types de polluants.....03

I.4. Rappel sur l'énergie solaire.....07

I.5. Différentes méthodes de traitement des polluants.....07

 I.5.1. Procédés physico-chimiques.....08

 I.5.1.1. Les procédés physiques.....08

 I.5.1.1.A. L'adsorption.....08

 I.5.1.1.B. Les techniques membranaires.....08

 I.5.2. Les procédés chimiques.....11

 I.5.2.1. L'incinération.....11

 I.5.2.2. L'oxydation par voie humide12

 I.5.2.3. Les procédés d'oxydation avancée.....12

 a. Procédés fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)12

 b. Ozonation (O_3)13

 c. Procède photochimique homogène UV.....13

 d. Photodissociation directe (UV)13

 e. Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).....14

 f. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)14

 I.5.3. Les procédés électrochimiques.....25

 I.5.4. Les procédés biologiques.....25

CHAPITRE II: Partie expérimentale

1. Propriétés physico-chimiques du la tartrazine.....27

2. Aspect toxicologie (effet cancérigène).....28

3. Protocole expérimental.....29

 3.1. Spectre UV-Visible du la Tartrazine.....30

3.2. Comparaison entre les différents procédés d'élimination de polluant.....	31
3.3. Influence de la concentration du catalyseur TiO ₂	33
3.4. Effet du pH de la solution.....	34
3.5. Effet de la concentration initiale du colorant.....	35
3.6. Mécanisme de dégradation de la tartrazine.....	36
CONCLUSION GENERALE.....	37
Résumé	
Références bibliographiques	

Liste des Figures

Figure I.1 : Schéma d'une membrane sélective

Figure I.2 : configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur

Figure I.3 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

Figure I.4 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel

Figure I.5 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse

Figure I.6 : Structure des différentes phases cristallines de TiO_2

Figure I.7 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2

Figure I.8 : Différents domaines d'applications de la Photocatalyse hétérogène

FigureII.1 : Dispositif expérimental de la dépollution de l'eau par photocatalyse solaire

FigureII.2: variation de l'absorbance du la Tartrazine en fonction de la longueur d'onde à différent temps

FigureII.3 : les différents procédés d'élimination de polluant

FigureII.4 : Evolution du rendement pour différents masse de catalyseur

FigureII.5 : Evolution du rendement pour différents valeur de pH

FigureII.6 : Evolution du rendement pour différents concentrations initiales de la tartrazine.

FigureII.7 : Schéma de la dégradation de la tartrazine en présence du TiO_2 sous l'irradiation solaire

Liste des tableaux

Tableau I.2 : Caractéristique des phases anatase et rutile

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Tableau II.1 : quelques applications de la tartrazine

Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de la tartrazine

Liste des abréviations

OMS : organisation mondiale de la santé

POA : Procédé d'oxydation avancée

EPA : agence de protection de l'environnement des Etats-Unis

DCO : Demande Chimique en oxygène

MF : Millifarad

NF : Nanofarad

TR : temps de rétention

Jp : flux de perméation

OVH : Procédé d'oxydation en voie humide

ENH : Electrode normal a hydrogène

P : molécules organiques

λ : Longueur d'onde

TiO₂ : Dioxyde de titane

pH pzc : point de charge nulle

UV : ultraviolet

OG : Orange Grocein

FAO : Food and Agriculture Organization

UDES : Unité de développement des équipements solaires

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Il est vrai que l'accroissement et le développement industriel améliorent le niveau de vie ; mais il reste à l'origine de nuisances de diverses natures : physique, chimique, biologique ...

En effet, les effluents liquides circulant dans une industrie peuvent présenter des caractéristiques fort variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds ainsi qu'en d'autres substances organiques ou minérales qui peuvent être elles même sources de pollution.

Au début du XX^e siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année, plus de 3 millions de personnes meurent suite à des maladies dues à la mauvaise qualité de l'eau et plus de 2 milliards de personnes manquent d'eau pour leur besoin d'hygiène élémentaire [1].

Dans le domaine de traitement des eaux usées, plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions métalliques et des polluants organiques à partir de l'eau telles que l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire. Cependant, ces procédés ont certaines limites telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont considérés comme faibles créateurs de déchets toxiques durant le traitement.

La recherche sur la photocatalyse est un domaine très étudié depuis ces dernières années, avec le souci grandissant de la protection de notre environnement. Actuellement, dans la plupart des cas, c'est le dioxyde de titane, TiO_2 qui est employé pour des applications photocatalytiques. Il se présente sous forme de poudre mise en suspension, ce qui implique par exemple, pour le traitement d'eaux polluées, une étape supplémentaire dans le procédé, qui est la séparation entre le catalyseur et l'eau. Ainsi des chercheurs se sont intéressés dans les années 1990 à l'immobilisation de particules de TiO_2 dans des films de silice, dans des gels, sur des fibres de verre... La réalisation de couches minces de TiO_2 , qui permettrait à la fois la dégradation des polluants et la récupération de l'eau traitée, laisse donc envisager des applications prometteuses. L'objectif final dans lequel s'inscrit ce travail est consacré à une présentation des généralités sur la pollution des eaux. Nous présenterons également une revue bibliographique sur les différentes techniques de dépollution, où nous détaillerons le procédé de photocatalyse solaire [1].

CHAPITRE I:

GENERALITES SUR

L'EAU ET SON TRAITEMENT

INTRODUCTION

L'eau est une denrée de plus en plus rare en Algérie et de moins en moins renouvelable. Elle fait actuellement l'objet d'une exploitation concurrentielle entre les besoins de la population, ceux de l'agriculture et de l'industrie qui se disputent une disponibilité limitée [2]. L'Algérie dispose de 17 milliards de mètres cubes d'eau renouvelable par an mais n'en consomme que 33% [03]. En 2013, sur les 180 pays étudiés par la FAO, l'Algérie a été classée parmi les 17 pays les plus pauvres en matière de potentialité hydraulique [3]. L'algérien consomme environ 500 m³ d'eau par an. Il est bien loin de la moyenne mondiale, fixé par la FAO, qui est de 6733 m³ par personne par an [4].

L'eau c'est la vie, mais c'est aussi la mort dans de nombreux cas, si celle-ci est impropre à la consommation. Effectivement, Louis Pasteur avait indiqué à ce propos que "Nous buvons 90% de nos maladies".

La pollution de l'eau, en Algérie, est devenue une réalité incontestable. En effet, depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes, liés à l'activité humaine, concourent à multiplier les besoins en eau et compliquent leur gestion ; en l'occurrence l'accroissement démographique, l'urbanisation et le développement industriel [5]. En effet, ces secteurs génèrent une grande diversité de polluants (déchets organiques, produits chimiques toxiques...) qui sont directement rejetés dans le milieu naturel mettant en péril le fragile équilibre de l'écosystème.

L'épuration des eaux usées, avant de les rejeter dans l'environnement, est donc nécessaire pour que leur incidence sur le milieu naturel aquatique, soit la plus faible possible [6].

C'est dans cette perspective que s'est manifesté l'intérêt porté par les pouvoirs publics algériens à l'épuration des eaux usées. Cet intérêt a été amplifié par l'augmentation du volume des eaux usées évalué à 1,4 milliard m³ en 2009. Comparativement à 1999, une augmentation de 100% a été enregistrée. Egalement à l'augmentation du taux de collecte qui est passé de 79%, en 1995, à 86% en 2010 [5].

I.1. Définition de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles provoquées par l'homme et ses activités [7]. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

I.2. Origines de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution urbaines, domestique, agricole et pollution industrielle.

- *Pollution domestique*

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidanges, matières fécales, etc.).

- *Pollution urbaine*

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui sont à l'origine de la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industrielles rejetés par des petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

Le « tout à l'égout » est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

- *Pollution agricole*

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables des rejets de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates qui se transforment en nitrites.

- *Pollution industrielle*

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et inorganique très toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser directement des déchets et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire, industrie agricole, tannerie et textile, papeterie, industrie minière, industrie pharmaceutique, industrie chimique et pétrochimique).

Ce type de pollution peut avoir un effet néfaste sur les organismes vivants et peut causer l'accumulation des certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux lourds, éléments radioactifs, tensioactifs, pesticides, etc...). La pollution industrielle handicape fortement le pouvoir d'autoépuration de l'eau.

I.3. Types de polluants

- Pollution des eaux par les rejets urbains

Cette pollution est provoquée par les eaux usées d'origine domestique et industrielle. Pendant la saison estivale, on constate sur les côtes nord-Méditerranéennes une augmentation de la pollution des eaux par des matières organiques fermentescibles d'autant plus que les stations d'épurations sont saturées.

- Pollution des eaux par les hydrocarbures

Provenant des industries pétrolières et des transports, qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère [8].

- Pollution par les métaux lourds

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

- Pollution par les produits pharmaceutiques

De nombreuses études parues ces dernières années ont mis en lumière l'existence d'une source jusque-là ignorée de pollution des eaux : les substances pharmaceutiques.

Une nouvelle forme de pollution de l'eau menace les pays riches. Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Une étude menée par U.S. Geological Survey et l'Agence de

protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 états a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons. Les analyses effectuées sur des fleuves allemands ou français donnent des résultats similaires. Ont ainsi été retrouvées des traces de somnifères, d'antidépresseurs, de contraceptifs, d'aspirine et de paracétamol, d'anti-inflammatoires, d'antiépileptiques, d'anticancéreux, de médicaments contre la tension artérielle et autres substances dont une grande partie est théoriquement délivrée sous contrôle médical [9].

Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments étant à la hausse dans les pays riches depuis quelques décennies, cette pollution s'accroît en proportion et fait craindre que certains seuils critiques soient atteints. Or cette problématique n'a jamais été prise en compte dans la gestion de l'eau. La plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances [9].

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes.

Une substance antibiotique est donc un médicament qui a pour effet de tuer des bactéries de façon ciblée. Il se distingue d'un antiseptique (désinfectant non ingéré) qui détruit tout germe et parfois même la cellule, de manière non ciblée.

Il existe plus de 10 000 molécules antibiotiques, mais seulement une centaine, dont une quarte pénicilline, sont efficaces et utilisables. La plupart des antibiotiques sont produits par des procaryotes, des champignons, des végétaux supérieurs, des animaux ou des lichens.

L'utilisation des antibiotiques pour la médecine humaine ne représente environ que 35% de l'usage totale, plusieurs études ont montré que les antibiotiques utilisés en médecine humaine, régulièrement détectés dans les effluents, [10,11].

- pollution de l'eau par les colorants

La présence de matières colorantes dans les rejets industriels peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable, cela engendre des effets néfastes sur la faune et la flore mais aussi sur les populations humaines et animales. Un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement, plusieurs chercheurs ont estimé que la quantité libérée dans le milieu naturel

est entre 15 et 20% de la production mondiale [12]. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, ils furent pendant très longtemps extrait du milieu naturel (plantes, animaux et minéraux) [13].

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support [14]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [15]. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$)... et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements autochromes. Les composés organiques contenant un chromophore sont des chromogènes. Il n'y a qu'un petit nombre de groupements chromophores responsables du caractère coloré des colorants biologiques usuels [16].

Il existe deux grandes classes de colorants, soit les naturels ou les synthétiques. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ont été fabriqués par le marché industriel. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme chauffage ou le broyage.

- Impacts des produits pharmaceutiques et des colorants sur la santé publique et sur l'environnement

Les eaux résiduaires industrielles, chargées en substances polluantes de différents types notons : les colorants et les produits pharmaceutiques nuisent considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivants dans les milieux aquatiques malgré pour large gamme de produits pharmaceutiques, les risques pour l'environnement peuvent être relativement négligeables car ils ne restent pas longtemps dans l'environnement et ne sont pas très toxiques mais d'autres notamment les parasitocides, les antimycotiques, les antibiotiques et les (xéno) œstrogènes, qui peuvent tous avoir des effets éco-toxicologiques, constituent un risque pour l'environnement, une exposition de faible niveau à long terme peut se produire par ces voies [17]. Par ailleurs, les colorants, en raison de leurs poids moléculaires élevés diminuent la dissolution de l'oxygène dans les milieux aquatiques ce qui entraîne une très faible biodégradabilité donc un caractère toxique élevé. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu perturbant les différents mécanismes naturels existant dans la flore (réduction du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux

aquatiques...) et dans la faune aquatique (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) et terrestre constituant la suite de la chaîne alimentaire [18,19].

I.4 Rappel sur l'énergie solaire

Le soleil est l'origine de toute forme d'énergie sur terre, que ce soit pour les énergies conventionnelles d'origine fossile comme les hydrocarbures ou pour les énergies renouvelables dont les plus importantes sont le solaire, l'éolien et la biomasse.

L'énergie solaire est la plus dominante de toutes les énergies renouvelables, elle est l'une des plus facilement exploitables comme la plupart des énergies douces, elle donne à l'usager la possibilité de subvenir sans intermédiaire à une partie de ses besoins.

L'astre soleil est de constitution gazeuse, de forme sphérique de 14×10^5 km de diamètre, sa masse est de l'ordre de 2×10^{30} kg. Il est constitué principalement de 80% d'hydrogène, de 19% d'hélium, le 1% restant est un mélange de plus de 100 éléments [20,21]. Il est situé à une distance de la terre égale à environ 150 millions de km. Sa luminosité totale, c'est-à-dire la puissance qu'il émet sous forme d'ondes électromagnétiques ; 30% de cette puissance est réfléchi vers l'espace, 47% est absorbée et 23% est utilisée comme source d'énergie pour le cycle d'évaporation-précipitation de l'atmosphère [20,21].

I.5. Différentes méthodes de traitement des polluants

I.5.1. Procédés physico-chimiques

➤ La coagulation-floculation:

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace [22]. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus lourdes, appelées des floes, et rend difficile leur décantation. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. Ce procédé est fréquemment utilisé en traitement primaire dans les stations d'épuration, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale. Elle utilise généralement des polymères sous forme de produits commerciaux.

I.5.1.1 Les procédés physiques

I.5.1.1.A. L'adsorption:

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (l'adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [23].

Les adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [24].

I.5.1.1.B Les techniques membranaires

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources. Avant ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [25].

- **Définition d'une membrane :**

Une membrane peut être définie comme une couche mince de matière, c'est une barrière perméable permettant le passage ou le blocage de certaines substances dissoutes ou non entre deux milieux sous l'action d'une force motrice de transfert, ces substances sont séparées suivant certains critères [26] (figure I.1):

- Leur nature chimique (ions/.....)
- Leur état physique (solide, gazeux, liquide)
- Leur charge électrique (électronégatifs/positifs)
- Leur dimension

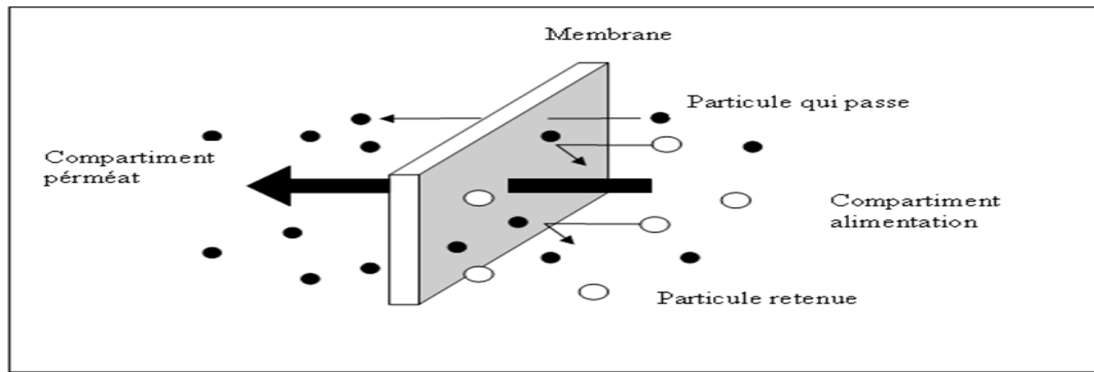


Figure I.1 : Schéma d'une membrane sélective.

- **Classification des membranes**

On distingue selon la nature des membranes, leur géométrie, porosité, et leur structure morphologique plusieurs types de membranes pouvant être résumés comme suit:

- a. Classification d'après la nature chimique:

Selon les matériaux intervenants dans la fabrication de la membrane, on peut définir deux types de membranes :

- Membranes minérales : elles sont fabriquées à partir de matières minérales ou céramique de type composite (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,.....) elles sont très répandues en raison de leur sélectivité, perméabilité, résistance chimique, mécanique et surtout thermique.

-Membrane organiques : essentiellement fabriquées à base de polymères résistants le mieux aux températures pH et oxydation : Polyacrylonitrile ; Polysulfones ; Polyfluorures de Vinylidène), les dérivés cellulosiques ; les polyamides

- b. Classification d'après leur porosité:

- Membranes poreuses : on parle de membranes poreuses lorsque la taille de ses pores est comprise entre 0.01 et 1 micron, elles sont similaires aux filtres conventionnels, elles retiennent entièrement les particules dont le diamètre est supérieur à celui du pore, partiellement celle de diamètres compris entre le plus petit pore et le plus grand et assure le passage des particules de plus petite taille. La séparation donc est une fonction de taille moléculaire et distribution des pores.

-Membranes denses : c'est un film dense permettant le transport du perméat sous l'effet d'une force de pression, concentration ou gradient de potentiel électrique ce qui assure le transfert de composés de tailles voisines si leurs solubilités différent [27].

- c. Classification d'après leur géométrie : On distingue :

-Membranes planes : les plus simples et anciennes, elles sont empilées en plusieurs feuilles et séparées par des cadres assurant la circulation des fluides, le désavantage est qu'elles détériorent puisque la couche sélective est déposée sur un support ce qui prive la membrane de résistance mécanique lorsque la pression est appliquée en sens inverse ce qui empêche donc le rétro-lavage [28].

-Membranes spirales : la membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube perforé qui recueille le filtrat pour obtenir finalement un cylindre à multicouches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [29].

-Membranes tubulaires : Un module tubulaire contient plusieurs tubes disposés en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes, l'avantage est que les tubes peuvent être nettoyés mécaniquement contrairement aux autres configurations mais ce procédé nécessite une dépense d'énergie très importante [30].

-Membranes fibres creuses: Les fibres creuses sont assemblées en parallèle suivant deux configurations : Une configuration Int-Ext : c'est le cas des modules tubulaires, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres. L'écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres, Ou bien une configuration Ext-Int : l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres. L'écoulement entre les fibres est libre [31].

d. Classification d'après leur structure morphologique: On distingue:

-Les membranes symétriques (isotropes) : elles ont des propriétés structurales constantes sur toute leur épaisseur [32].

-Les membranes asymétriques (anisotropes) : dont la structure varie d'une couche à l'autre [32]. Celles-ci présentent une structure hétérogène. On peut avoir des membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant l'épaisseur ou bien des membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

- **Caractérisation des membranes**

Elles sont caractérisées par leur porosité, sélectivité perméabilité à l'eau pure et leur seuil de coupure.

- a. Taille des pores : la porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme, la taille des pores varie en microns dans la MF à un nanomètre dans la NF [33].
- b. Sélectivité : c'est une caractéristique de la surface de membrane difficile à quantifier mais très essentielle, c'est la capacité de détermination de quels composés de la solution traverseront la membrane, cette capacité est liée à la nature physique et chimique de la membrane, La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [33].
- c. Perméabilité : c'est l'aisance avec laquelle l'eau pénètre la membrane, ce paramètre va donc dépendre de la porosité et épaisseur des membranes poreuses et propriétés chimiques des membranes denses [33]. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m).
- d. La pression transmembranaire : représente la moyenne des pressions à l'entrée du module de filtration (P_1) et à la sortie coté retentât (P_2) de à membrane, diminuée d'une pression du côté du filtrat (P_f) [34].

I.5.2. Les procédés chimiques

I.5.2.1. L'incinération:

C'est l'une des techniques de gestion des déchets ménagers, agricoles ou industriels. Une usine d'incinération des déchets ménagers comporte un four et une chambre de postcombustion. Dans le four, les déchets subissent une décomposition par la chaleur (pyrolyse) qui produit des gaz combustibles. Ceux-ci sont ensuite brûlés à des températures de 800 à 900 °C dans la chambre de postcombustion. Ce procédé permet de traiter de grandes quantités de déchets. De plus, l'énergie libérée peut être récupérée à la sortie du four, grâce à un échangeur de chaleur dans lequel circule de l'eau ou de la vapeur surchauffée, et servir au chauffage (5 à 7 ton de déchets permettent d'obtenir une énergie équivalente à celle fournie par 1 ton de fioul), ou à la production d'énergie électrique ou d'électricité et de chaleur (cogénération). Toutefois, les fumées d'incinération des déchets sont très toxiques. Elles doivent être filtrées et leurs propriétés acides neutralisées avant leur rejet dans l'atmosphère. Bien que les usines d'incinération soient soumises à l'obligation de respecter des normes de pollution sévères, l'incinération est la technique de gestion des déchets la plus contestée par les défenseurs de l'environnement ; certaines des substances rejetées dans l'atmosphère auraient aussi des effets néfastes sur la santé des riverains.

I.5.2.2. L'oxydation par voie humide :

Elle implique l'oxydation en phase liquide des polluants à des températures élevées (125 – 320°C) sous des hautes pressions (5 – 200 bar) d'une source gazeuse d'oxygène (généralement

de l'air). Les pressions élevées sont nécessaires pour maintenir l'eau à l'état liquide. La haute pression sert aussi à assurer la quantité de l'oxygène pour oxyder totalement les polluants, et elle favorise également la solubilité de l'oxygène (loi d'Henri). L'OVH est la méthode la plus efficace pour les effluents concentrés (contenant des matières organiques en dissolution ou en suspension), ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 15%, avec une DCO comprise entre 10-200 gO₂ L⁻¹.

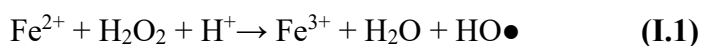
I.5.2.3. Les procédés d'oxydation avancée :

Lorsqu'il est souhaitable d'avoir un traitement capable de minéraliser des composés récalcitrants, les procédés d'oxydation avancés POA (Advanced Oxidation Processes) apportent une solution. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés reposent sur la production de radicaux libres non sélectifs et très réactifs tels que °OH (hydroxyle), HO₃°, HO₄°, et O₂ - (superoxyde). Parmi ceux-ci, l'hydroxyle est l'un des agents d'oxydation les plus efficaces avec un potentiel d'oxydation de 2,7 V/ENH [35]. Ces radicaux sont produits au moyen des POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophenols, phényles polychlorés, produits et colorants [36,37].

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants:

- Non toxiques
- Non corrosifs pour les équipements
- Simples de leurs manipulations.

a. **Procédés fenton (Fe²⁺/H₂O₂)** : Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et le fer ferreux Fe²⁺. Le radical hydroxyle HO● est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton (**équation I.1**):



Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique tel que des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [38,39]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

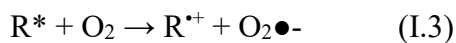
- des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- des produits finaux (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.

Mais le réactif fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation des de traitement.

b. **Ozonation (O₃)** : L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles, en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [40,41].

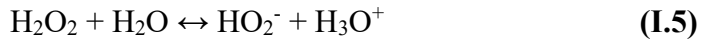
c. **Procède photochimique homogène UV** : La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement [42] (généralement des lampes à haute pression de mercure) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [44]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante.

d. **Photodissociation directe (UV)** : Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250 \text{ nm}$). Pour ce faire, les polluants sont excités par la lumière, afin de réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits comme c'est montrer dans les équations (I.2, I.3 et I.4).



Les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance sont les principales raisons pour lesquelles la photolyse directe est abandonnée.

e. **Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)** : La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV.

f. Photo-catalyse hétérogène (TiO₂/UV) : Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie d'avenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique.

On distingue deux types de catalyse :

- **Catalyse homogène**, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- **Catalyse hétérogène**, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase liquide ou gaz).

- Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)}$$

Où σ_0 désigne un facteur pré-exponentiel (S.m⁻¹) et ΔH_c correspond à l'enthalpie de conduction (Kj/mol).

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur le situent à la limite entre isolant et conducteur. Un matériau conducteur se caractérise soit par le chevauchement des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (Figure I.2- a) soit par la présence des électrons libres en permanence sur sa bande de conduction (Figure I.2- b) de sorte que les électrons peuvent se déplacer facilement. C'est le cas des métaux qui sont de bons conducteurs électriques.

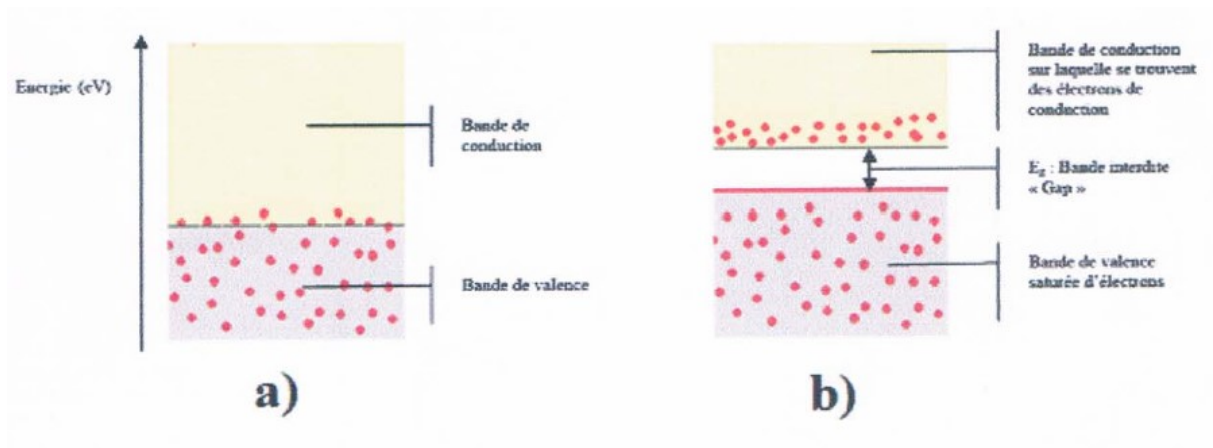


Figure I.2 : configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : a) chevauchement des bandes de valences et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction.

En revanche, dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelées « Gap ».

Les isolants et les semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure III.4). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (de plusieurs eV) entre les deux bandes est tel qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire transiter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Néanmoins, sous une tension très élevée (dite tension de claquage), les électrons pourront être forcés à se conduire au sein du matériau isolant.

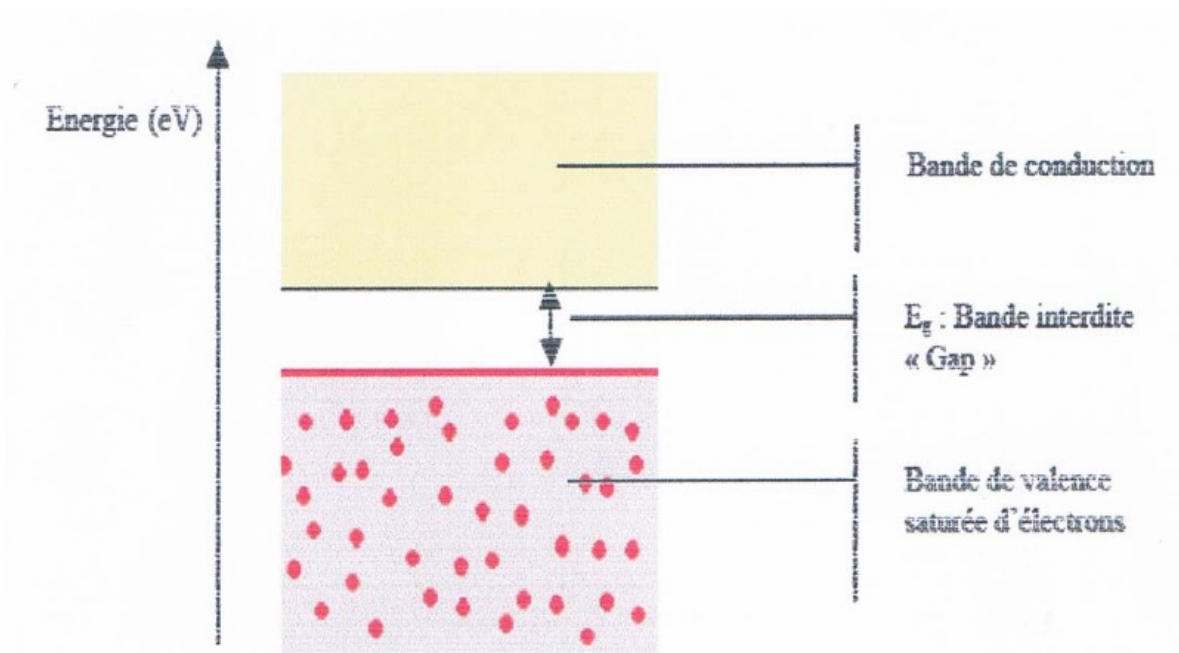


Figure I.3 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

Quant au semi-conducteur, un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite, peut promouvoir certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) dans la bande de conduction et qui deviennent des électrons de conduction. Le site laissé vacant dans la bande de valence est appelé lacune électronique ou « trou ». Il en résulte la formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé sa place originale dans la bande de valence. On parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc l'énergie lumineuse ($h\nu$) qu'un semi-conducteur doit absorber pour promouvoir la transition électronique est déterminée par la largeur du gap énergétique entre ses bandes de valence et de conduction (E_g) [45]. A cet effet il faut que $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation : $\lambda < hc/E_g$ (ou h étant la constante de planck).

- **Définition:**

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les : colorants, solvants, engrais, pesticides, composés organiques volatiles, etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur

(photocatalyseur) tel que le TiO_2 [44, 46]. Cette excitation entraîne une photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu réactionnel pour former des espèces oxydantes et réductrices.

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice.

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en plusieurs étapes (**Figure I.2**) :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du catalyseur,
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
4. Désorption des produits,
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur

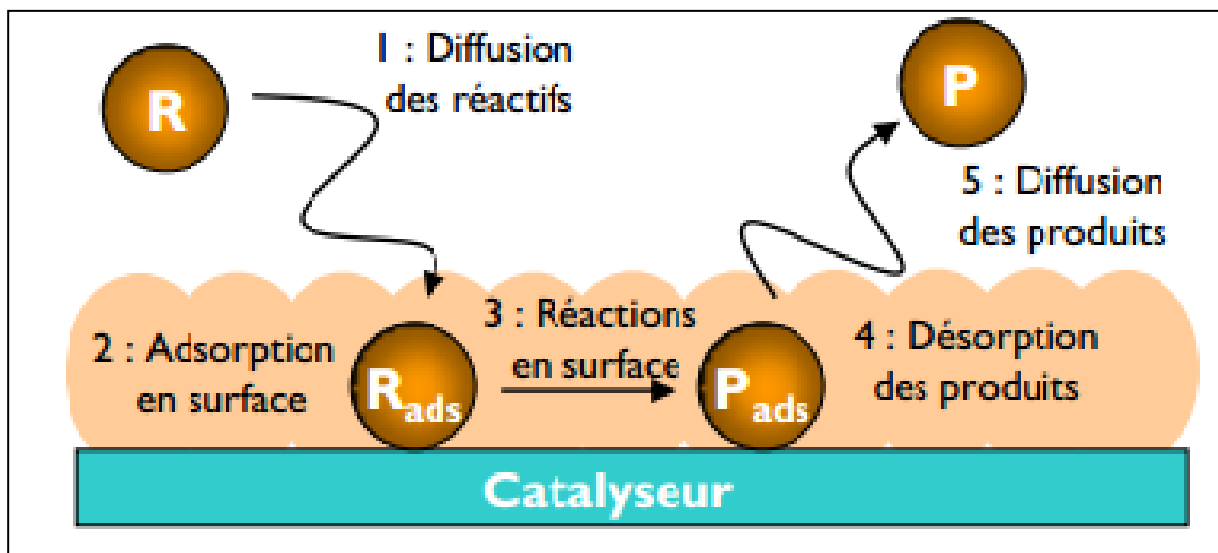


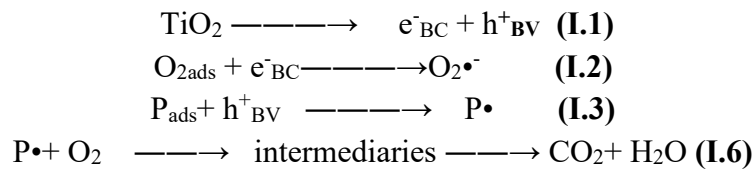
Figure I.4 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel

- Principe:

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation (activation) d'un semi-conducteur, jouant le rôle de catalyseur, sous l'effet du rayonnement solaire.

La structure électronique du semi-conducteur est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction vide. Sous l'effet d'une irradiation solaire, (dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction), un électron (e^-), passe de la bande de valence vers la bande de conduction (transition électronique), laissant un trou positif dans la bande de valence (h^+). Cela conduit à la formation de paires d'électron-trou, suivant la réaction **(I.1)**. Ces paires (e^-/h^+) peuvent soit, se recombiner sans donner lieu à une réaction chimique (recombinaison de charges), soit migrer en surface générant ainsi un site oxydant (h^+) et un site réducteur (e^-) [47,48].

Les électrons (qui se trouvent dans la bande de conduction) peuvent réduire l'oxygène dissout avec formation d'ion superoxyde radicalaire ($O_2^{\bullet-}$) selon la réaction (I.2) [49]. Tandis que les (h^+) sont capables d'oxyder H_2O ou (OH^-) et le polluant adsorbé (P) pour former des radicaux (HO^{\bullet}) et (P^{\bullet}) suivant la réaction (I.3) [50]. Ainsi, la réaction globale de la dégradation d'un polluant organique P peut s'écrire suivant la réaction **(I.4)**.



La **Figure (I.5)** représente les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse.

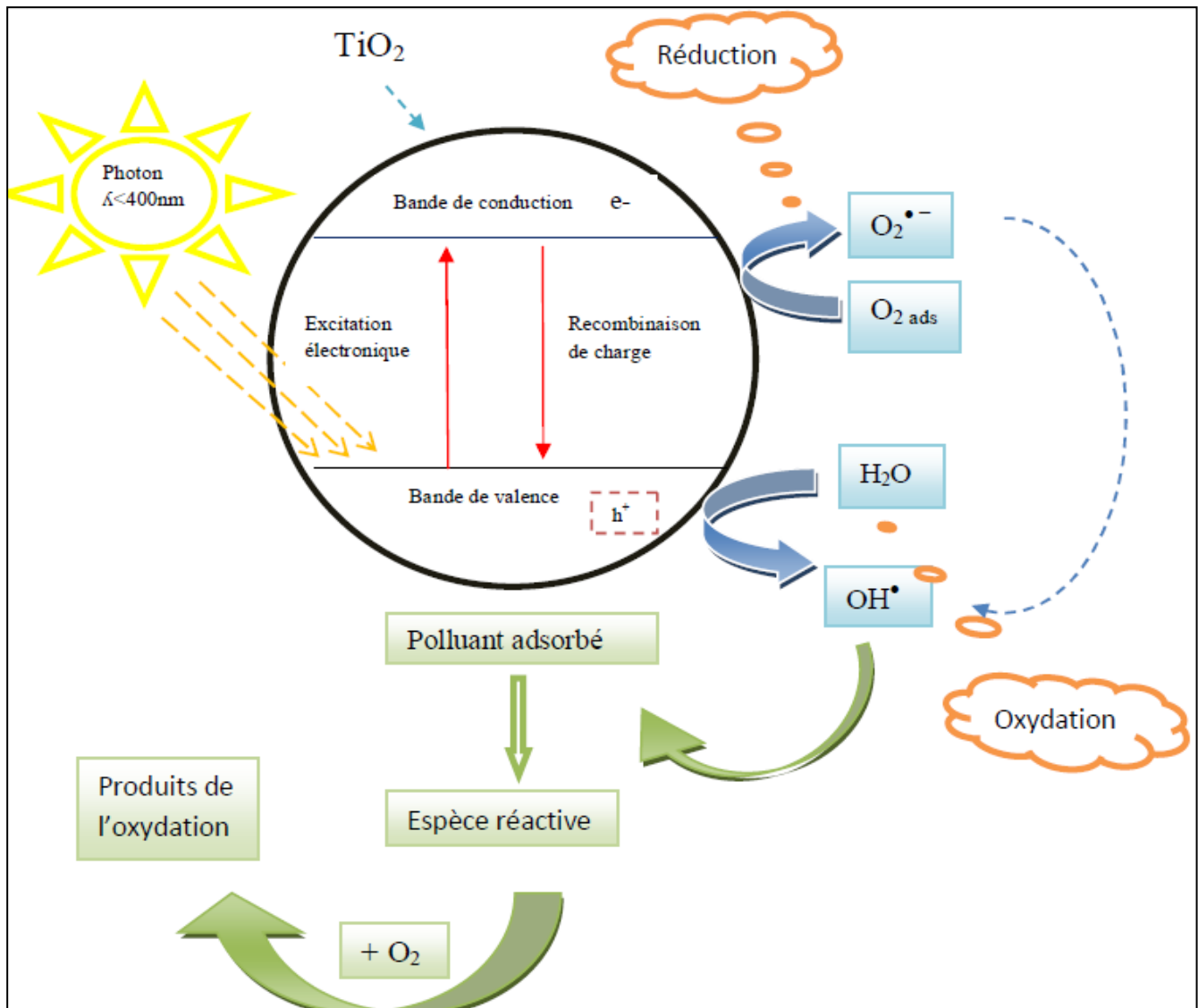


Figure I.5 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse

- Choix du catalyseur : le dioxyde de titane :

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane (TiO_2). Il présente une grande stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il est biologiquement et chimiquement inerte, insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le TiO_2 peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé sur lit fixe [51,52].

A part son utilisation dans la photocatalyse, le TiO_2 est utilisé dans une grande variété d'applications technologiques : dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et

l'énergie électrique, comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion [53].

Le TiO₂ se trouve sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Dans le rutile, les ions (O₂) forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé [54] schématisé dans la figure (I.6).

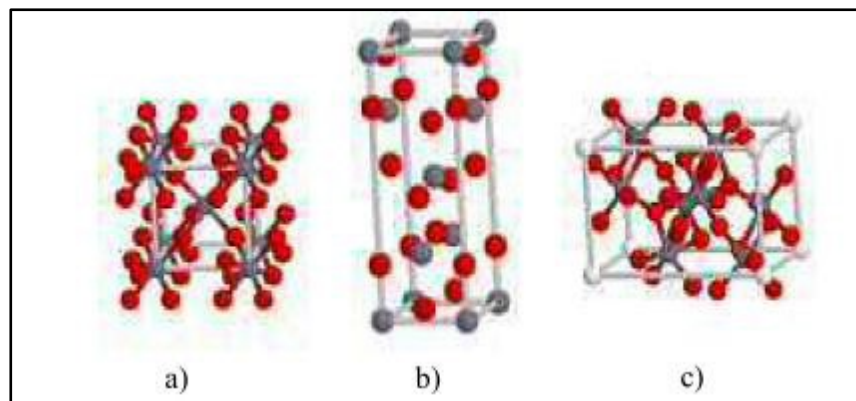


Figure I.6 : Structure des différentes phases cristallines de TiO₂
a) Brookite, b) Anatase, c) Rutile [54].
b)

Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le tableau (I.1)

Tableau I.2 : Caractéristique des phases anatase et rutile [55]

Anatase	Rutile
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Nano-structuré	Grains de taille moyenne
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2$ eV	$E_g = 3,0$ eV
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

Toutefois, l'inconvénient de ce type de catalyseur résulte du fait que son absorption de la lumière est limitée au spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, car la longueur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm

représentant seulement 5% du spectre solaire [56,57] (figure I.5). C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur afin d'utiliser un nombre plus important de photons situés dans le visible.

Pour réduire cet inconvénient, Linsebigler et *al.* [58] ont réussi à augmenter l'activité photocatalytique du TiO₂ nanométrique par le dopage. Ce semi-conducteur absorbe des radiations dans l'Ultra-violet et une grande partie des rayons dans le visible. Cette importante absorption a conduit à une décoloration photocatalytique relativement plus rapide de deux colorants : Bleu de méthylène C₁₆H₁₈ClN₃S (90% après 220 min), orange G C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂ (70 % après 150 min); contre un taux de décoloration égale à 45 %, 40 %, respectivement ; obtenus en présence de TiO₂ Dégussa P25.

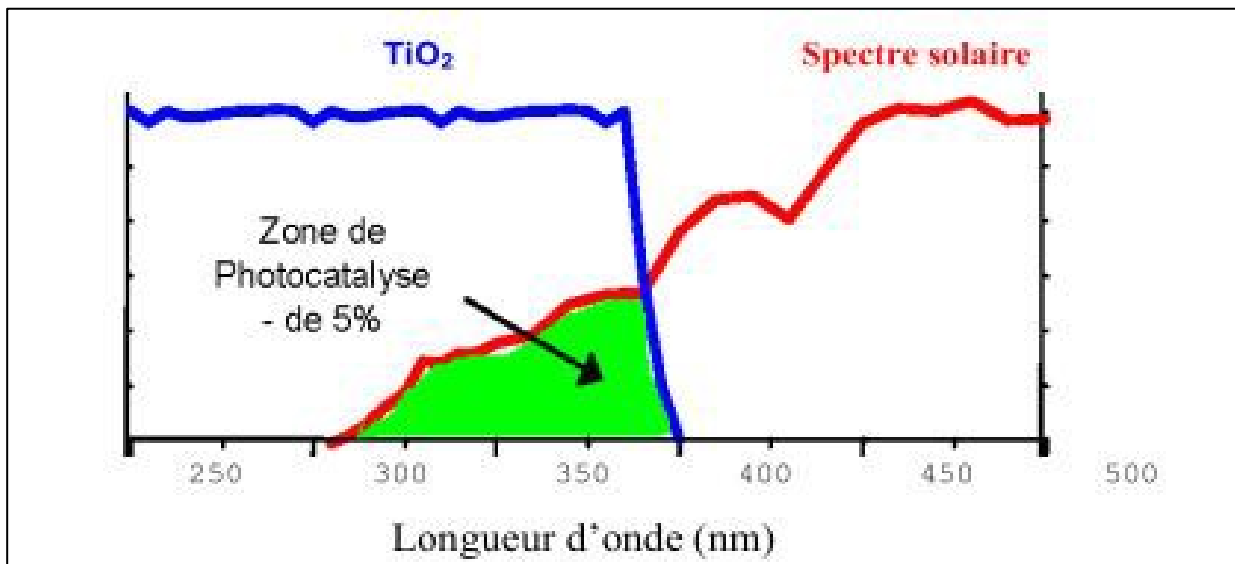


Figure I.7 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂

- Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse:

Comme tout procédé industriel, ce procédé offre de nombreux avantages mais présente cependant certains inconvénients qui sont résumés dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène [59].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Technologie destructive. -Installation simple. -Faible consommation d'énergie. -Minéralisation totale de beaucoup de polluants organiques. -Pas d'additifs chimiques. -Pas de résidus polluants. -combinaison possible avec d'autres méthodes de décontamination. -Fonctionne à température et pression ambiante. -Catalyseur utilisé non toxique. -Efficace pour faibles concentrations en polluants. -Une technologie destructive non sélective. 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficace pour de faibles concentrations en polluants seulement. -Nécessité de récupération nécessaire du catalyseur après la réaction. -Colmatage des filtres.

L'un des inconvénients au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape de filtration supplémentaire [60]. Afin d'éviter ce problème et en vue de la réutilisation de l'eau traitée, plusieurs travaux ont abouti à la fixation de TiO_2 sur des supports tels que le quartz, la silice, différents types de verre, la céramique [61,62], le charbon actif, les zéolites [63], l'acier inoxydable [64].

De leur côté, Rachel et *al.* [65], ont proposé de fixer la poudre de TiO_2 sur des fibres de verre utilisant l'acide 3-nitrobenzènesulfonique comme substrat. Les résultats ont montrés que le TiO_2 fixé manifeste une réactivité photocatalytique très faible par rapport à celle donnée par le TiO_2 en suspension. Ce comportement a été attribué à la limitation de l'échange (diminution de l'aire spécifique), entre la solution et la surface solide, qui est plus facile avec des particules séparées qu'avec des particules liées et attachées sur une surface plane (lit fixe).

- Applications de la photocatalyse:

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air [66], récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [67]. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été

mis en place. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles décomposés organiques très différentes telles que les colorants, les pesticides [68] et les hydrocarbures saturés ou insaturés et les phénols. [69].

Le schéma ci-dessous résume les différentes applications de la photocatalyse

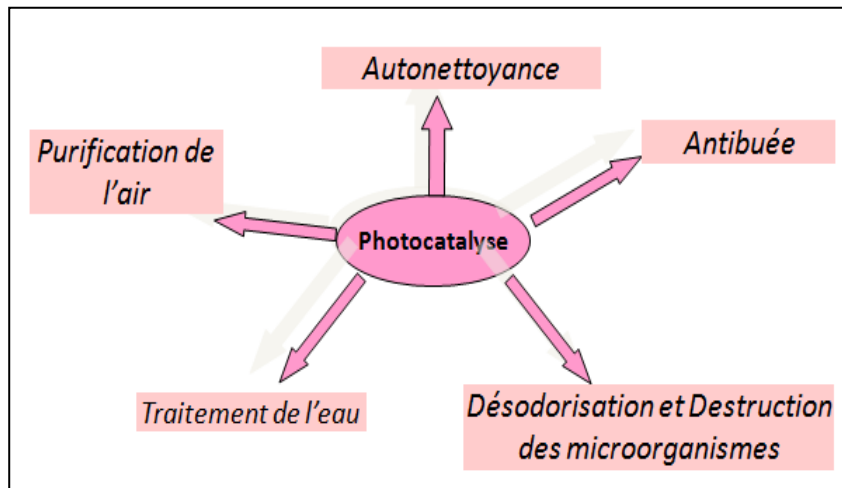


Figure I.8 : Différents domaines d'applications de la Photocatalyse hétérogène.

- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par plusieurs facteurs, parmi lesquelles:

- **Influence du pH**

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le Point Zéro Charge (ou pH_{PZC}), pour lequel on a :

- une charge de surface globalement positive si $pH < pH_{PZC}$;
- une charge globalement négative si $pH > pH_{PZC}$;
- une charge globalement neutre si $pH = pH_{PZC}$ ($4,5 < pH < 7$).

La surface du TiO_2 aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendront du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à $pH > pH_{PZC}$ et celles chargées négativement à $pH < pH_{PZC}$. En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont

pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH. [70].

- **Influence de la concentration initiale en polluant**

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution [71].

- **Influence de la concentration en catalyseur**

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique est fondamental dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur.

Dans tous les cas décrit, un effet d'écran est produit quand la concentration en TiO_2 est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution [72].

- **Influence de la température**

La température influence la cinétique de la dégradation photocatalytique surtout en phase gaz mais peu en phase liquide. Une augmentation de la température favorise la désorption des produits et diminue le rendement de la réaction.

- **Influence de l'intensité lumineuse**

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm² à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [73]. L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons et de trous et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

I.5.3. Les procédés électrochimiques

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité. Cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant le rejet des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier au cours des deux dernières décennies. Dans ce type de procédé on reconnaît : L'électrocoagulation (EC), électroflotation (EF) et l'électrodéposition (Ed)

I.5.4. Les procédés biologiques:

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [74].

CHAPITRE II

Partie expérimentale

1. Propriétés physico-chimiques du la tartrazine

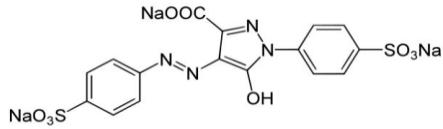
La tartrazine ou le E102 a été utilisés comme colorant modèle au cours de cette étude en raison de sa large application dans l'industrie alimentaire algérienne. La tartrazine est un colorant synthétique de couleur jaune intense classé comme étant azoïque, elle est largement utilisée dans une multitude de domaines : quelques applications de la tartrazine sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : quelques applications de la tartrazine

Boissons	Bonbons	Préparations pour dessert
<ul style="list-style-type: none"> • Pop – mondial • Fanta Orange • Miranda Citron • Casera Agrumes • Slim Orange • Slim Bitter • Slim Pomme • L'exquise Ananas • Toudja Agrumes • Toudja Orange • Toudja Pamplemousse • Ifri Orange • Bahdja Orange • Happy Fouara 	<ul style="list-style-type: none"> • Cheddar Cheese • M&M's • Pringles Chips 	<ul style="list-style-type: none"> • Flan Nouara arôme caramel. • Flan Nouara arôme vanille. • Flan Rabha Caramel

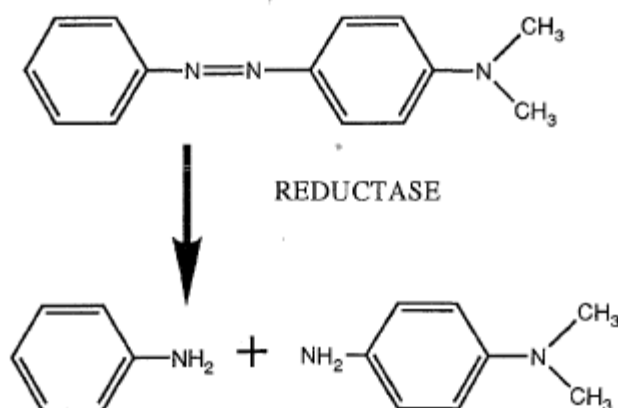
En Algérie, elle est aussi vendue comme substitue de safran, au point que de nombreux consommateurs la prennent pour du safran, très utilisé dans la cuisine traditionnelle. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques de colorant sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: les propriétés physico-chimiques de la tartrazine.

Nom	Tartrazine
Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C16H9N4Na3O9S2
Poids moléculaire (g/mole)	534,36 g/mol
Matières insolubles dans l'eau (%)	0,01
Solubilité dans l'eau (25°C) g/L	200
Synonymes	E 102
Teneur en colorant(%)	68
λ max absorption (nm)	427

2. Aspect toxicologique (effet cancérigène)

En 1906, Fisher a montré l'apparition de proliférations épithéliales par injection de solution huileuse de colorants azoïques sous la peau d'oreilles de lapin. L'administration de colorants identiques chez la souris a entraîné des cancers hépatiques. Ces colorants possèdent en commun le groupement azoïque, des groupements aminés substitués ou non [Breteau, 1977]. Le jaune de beurre (colorant interdit à présent) ou paradiméthyl azobenzéine, colorant jaune liposoluble souvent utilisé par le passé pour la coloration du beurre ou des margarines fournit un exemple de mécanisme initiateur de la cancérogénèse [Renault, 1984].



La métabolisation produit une coupure réductrice libérant des amines aromatiques cancérigènes. Cette réduction de la double liaison a lieu au niveau de la flore intestinale. C'est pour cette raison que seuls les colorants azoïques portent des groupements acides

(carboxyliques sulfoniques) sont à l'heure actuelle autorisés. Ce caractère acide empêche l'accumulation au niveau hépatique et facilite l'élimination urinaire (ex: tartrazine) [Pham-Trong, 1989].

3. Protocole expérimental

Une quantité de la poudre du colorant est pesée et diluée dans de l'eau, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration désirée (10-20-30mg/L). Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour. Une quantité requise de TiO_2 (de à 0.3 g/l) a été rajoutée à la solution. La suspension est agitée pendant 20 minutes à une vitesse moyenne et à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant industriel sur les particules de TiO_2 . Suite à cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé à $T=25^\circ\text{C}$ (temps initial). La dégradation photocatalytique commence alors en exposant notre solution à la lumière du jour. La variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements réguliers à l'aide d'une seringue jetable. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés à travers un micro-filtre de type millipores ($0.45\mu\text{m}$ de diamètre) pour éliminer les particules du photocatalyseur, introduit dans un petit flacon de verre fumé afin d'éviter l'effet de photolyse du milieu ambiant et analysés par spectrophotométrie UV-visible.



Figure II.1 : Dispositif expérimental de la dépollution de l'eau par photocatalyse solaire : a) Solution (colorant + catalyseur) en agitation. b) agitateur magnétique. c) panneau photovoltaïque.

3.1. Spectre UV-Visible du la Tartrazine

La figure, illustre le spectre UV-Visible d'une solution du colorant étudiée (Tartrazine) avant et après traitement à différents temps de contact. Cette figure montre que le spectre d'absorption de la solution aqueuse du Tartrazine brute avant l'oxydation est caractérisé par une bande dans le domaine ultraviolet, localisée à un maximum d'absorbance égale à 252 nm et par une autre bande dans la région visible située à 427 nm. Le premier pic correspond l'absorbance due aux noyaux aromatiques. alors que le deuxième pic à 427 nm est attribué aux groupements azoïques responsable de la couleur de la molécule. On constate après 10 minutes d'oxydation, une disparition presque totale de la bande visible, ce qui nous laisse penser à une attaque rapide et directe par les radicaux libres OH sur le groupement azoïque (-N=N-) de cette molécule ce qui conduit à une disparition rapide des chromophores dans la structure du colorant. D'autre part, cette figure montre une diminution graduelle avec la durée de traitement pour la bande ultraviolet ce qui confirme bien la dégradation du fragment aromatique de la molécule mère et de ces intermédiaires. Ces résultats sont similaires avec les travaux rapportés par Palas et all [75]

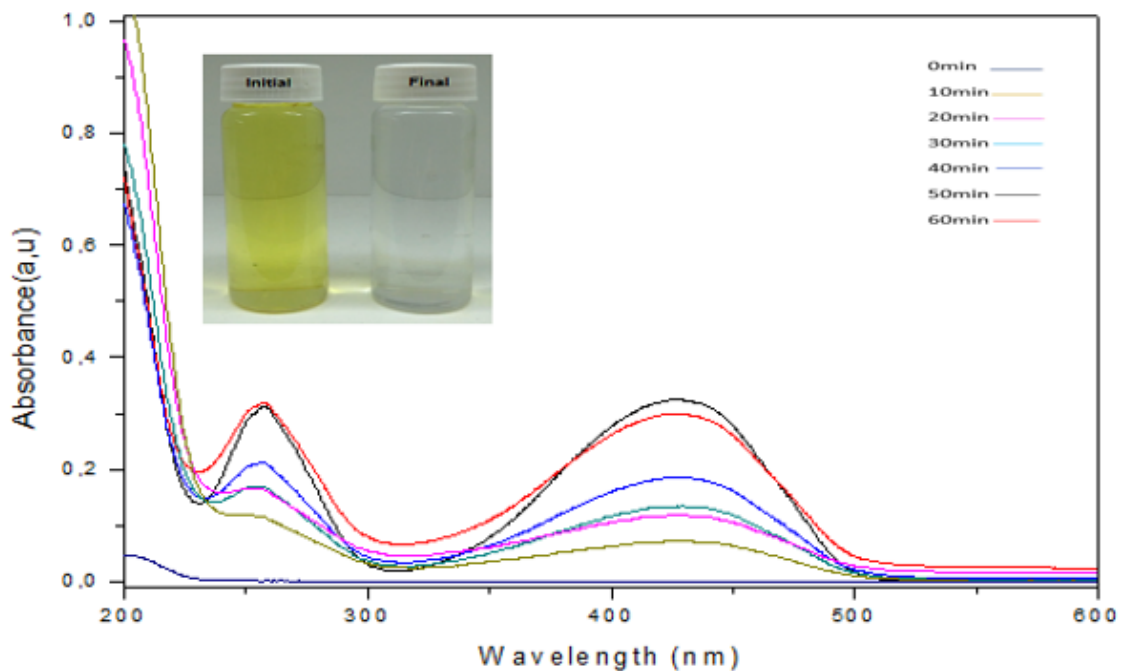
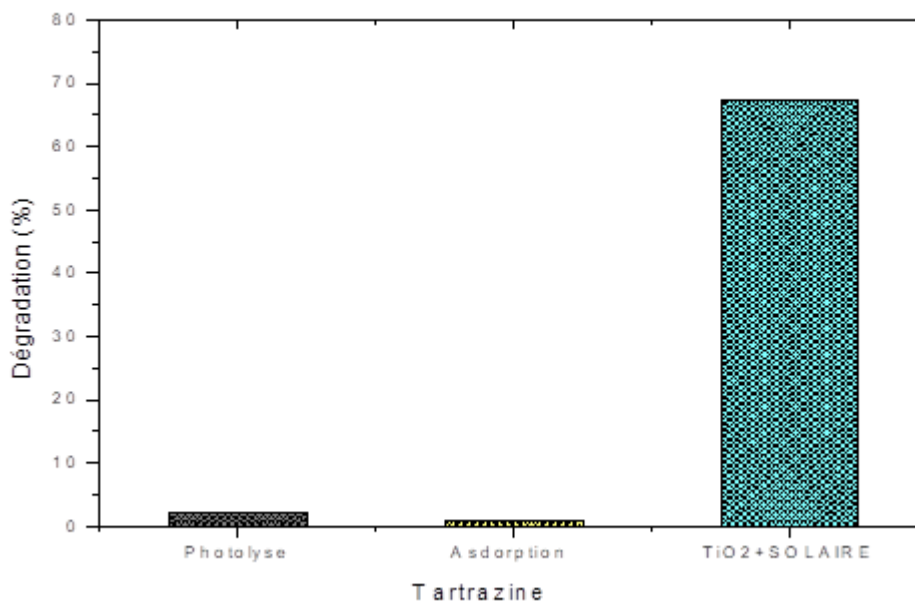


Figure II.2 : variation de l'absorbance de la Tartrazine en fonction de la longueur d'onde à différents temps

3.2. Comparaison entre les différents procédés d'élimination de polluant

Pour confirmer l'efficacité de la présence jumelée du TiO_2 et les radiations solaires, nous avons réalisé une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de la tartrazine, voir l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse solaire. Nous avons effectué une série d'expériences en maintenant constantes les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en polluants : 10mg/L.
- Concentration du catalyseur : 0,3 g/L.
- La vitesse d'agitation de la solution : 300tr/min.
- Volume : 100mL.
- pH libre (6).



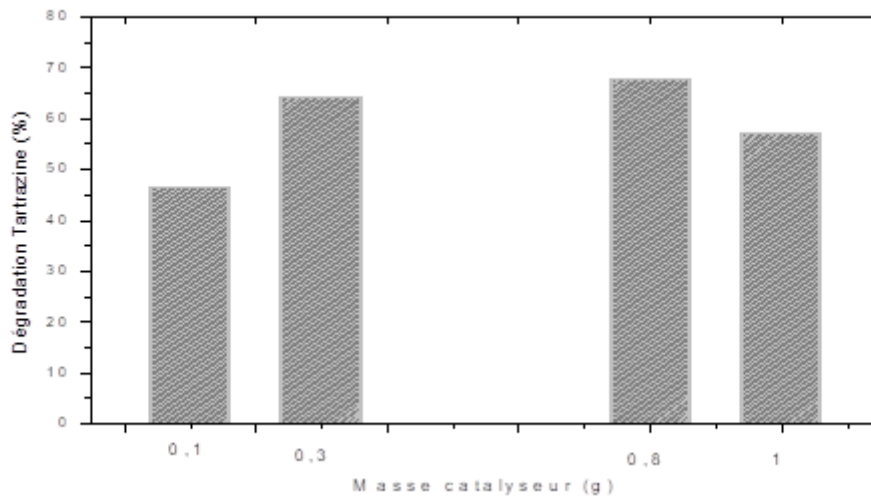
FigureII.3 : les différents procédés d'élimination de polluant

D'après la figure, nous remarquons que les procédés d'adsorption et de photolyse ont un effet négligeable sur l'élimination de colorant qui est la tartrazine. Lors de l'adsorption, nous constatons que le taux d'élimination par ce procédé ne dépasse pas les 1% après 2 h d'irradiation solaire. Cette valeur permet de conclure que ce colorant ne s'adsorbe pratiquement pas sur les particules du photocatalyseur en absence de la lumière. Contrairement à l'adsorption, la photolyse a enregistré de meilleurs résultats avec un taux de dégradation de 2% pour la tartrazine. Ce qui confirme que l'irradiation solaire en absence du catalyseur influence la

réaction de photodégradation de la tartrazine. Par contre, la photocatalyse a permis d'atteindre un taux d'élimination de 68% pour la tartrazine. Le procédé photocatalytique est très performant pour l'élimination de composés organique résistants aux techniques classiques. Nous nous sommes donc intéressés à ce procédé pour l'étude de la dégradation de notre polluant (la tartrazine).

3.3. Influence de la concentration du catalyseur TiO₂

Afin d'étudier l'influence de la concentration du dioxyde de titane sur la photodégradation de la tartrazine, nous avons fait varier les concentrations de catalyseur dans la gamme de 0.1 à 1 g/l. La concentration de la tartrazine était fixée à 10mg/l à pH libre(6). On observe sur la figure que le taux de dégradation de la tartrazine augmentent avec les concentrations du TiO₂ jusqu'à ce qu'ils atteignent un maximum à 0.8g/l pour un taux de dégradation de 67.85%. L'amélioration de la vitesse de dégradation est due à l'augmentation des sites actifs pour la production des radicaux libre OH. Au-delà de cette valeur, le taux de dégradation est légèrement diminuer quand les concentration du TiO₂ augmentent (1g/l), ceci peut être expliqué par le fait qu'une concentration élevée de catalyseur augmente la dispersion des particules qui empêcheront la diffusion de la lumière dans la solution, et que l'augmentation de la concentration en catalyseur a pour effet primaire d'augmenter la probabilité de collision des particules, d'où la diminution de l'efficacité de dégradation de la tartrazine.

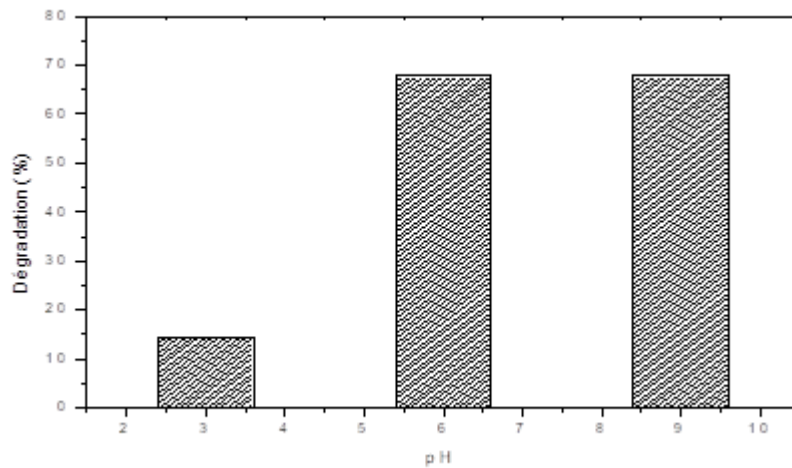


FigureII.4 : Evolution du rendement pour différents masse de catalyseur

3.4. Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle important dans les caractéristiques des eaux de rejets. En effet le pH pour lequel la charge de la surface d'un catalyseur est nulle s'appelle (le point zéro de charge pH_{pzc}) pour le TiO_2 utilisé, ce pH_{pzc} est approximativement 6.8. Ainsi dans le milieu acide ($pH < 6.8$) la surface du catalyseur est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors en milieu basique ($pH > pH_{pzc}$) la surface est chargée négativement et attire les cations. Les changements de pH peuvent influencer ainsi l'adsorption des molécules du colorant sur la surface de catalyseur.

La courbe représentée sur la figure montre que quel que soit le pH de la solution, la tartrazine est dégradée, néanmoins, un taux de dégradation un peu plus faible a été obtenu pour le $pH=3$ avec un taux de 14.28%. Notons que le meilleur taux de dégradation atteignant la valeur de 68% a été obtenu pour un pH entre 6 et 9, favorisent la décoloration de la tartrazine d'une façon importante.



FigureII.5 : Evolution du rendement pour différents valeur de pH

3.5. Effet de la concentration initiale du colorant

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de polluant sur la vitesse de dégradation, nous avons fait varier leur concentration sur une gamme allant de [10 à 30] mg/L. Les résultats illustrés dans la figure, montrent que la dégradation de ce polluant est particulièrement rapide lorsque leur concentration est faible (10 mg/L), donnant un rendement élevé, d'environ 67.85 % pour la tartrazine. Explicitement parlant, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent [76]. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux ($\text{OH}\cdot$) à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de colorant [77]. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO_2 ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces ($\text{OH}\cdot$) et ($\text{O}_2\cdot^-$) diminuent [78, 79].

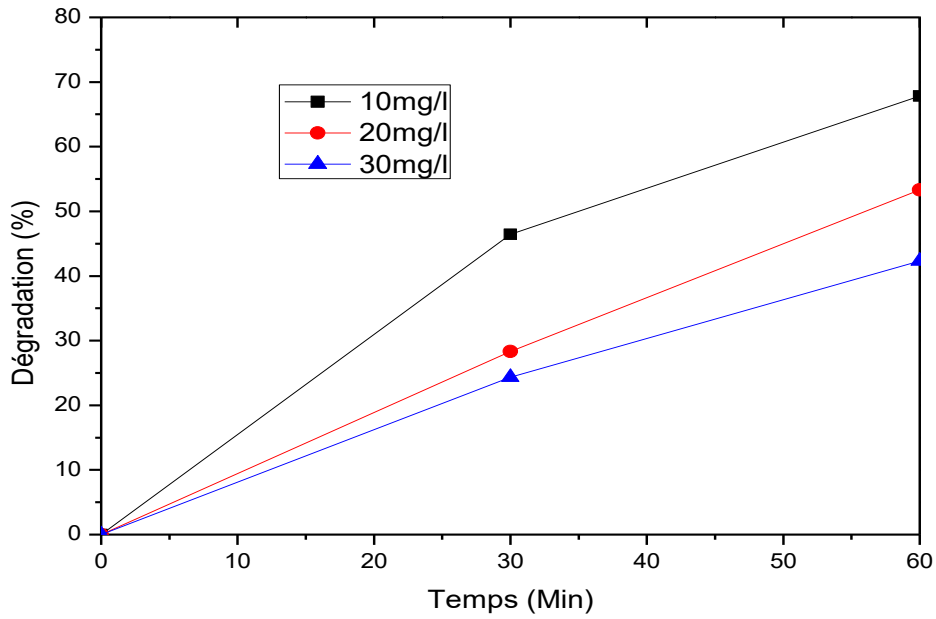
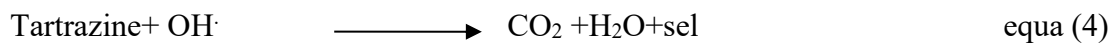
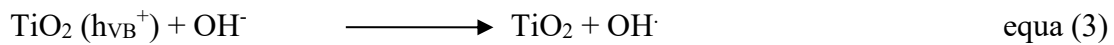
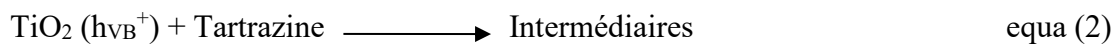
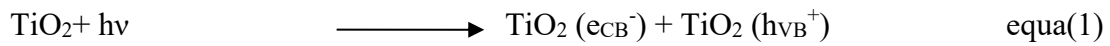


Figure II.6 : Evolution du rendement pour différents concentrations initiales de la tartrazine

3.6. Mécanisme de dégradation de la tartrazine.

Le mécanisme de dégradation est proposé comme suit :



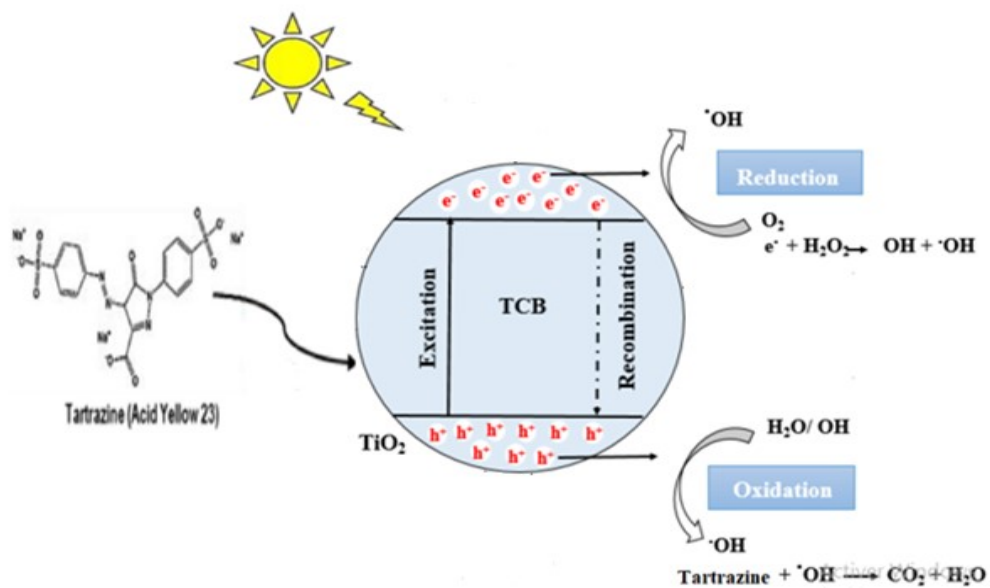


Figure II.7 : Schéma de la dégradation de la tartrazine en présence du TiO₂ sous l'irradiation solaire

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux institutions : **Unité de développement des équipements solaires (UDES)** et **L'université de science de Bouira**. Ce travail est consacré à la photocatalytiques solaire pour la purification des solutions aqueuses contenant des contaminants organiques.

A l'instar des résultats de la recherche bibliographique, nous pouvons conclure, que la photocatalyse solaire s'avère être une technique très efficace pour réduire la pollution par les polluants organiques des eaux de rejets industriels tout en réduisant le coût énergétique du traitement à travers l'utilisation du rayonnement solaire comme source d'irradiation gratuite. (En effet le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiés.)

Et d'après les résultats obtenus à partir de la partie expérimentale on conclut que les meilleures dégradations de la Tartrazine sont obtenues avec la photocatalyse dont le taux de dégradation est de 68% à un pH basique entre 6 et 9 et une concentration de TiO_2 qui est de 0.8g/l.

Résumé

L'objectif de cette étude est de contribuer à solutionner la pollution des eaux de rejet par les colorants. En effet, ces derniers sont récalcitrants aux procédés d'épurations conventionnels. Intégrée dans le concept du développement durable, la dépollution de ces eaux a été expérimentée par la photocatalyse hétérogène en présence du dioxyde de titane en suspension. Ce dernier est irradié par rayonnement solaire. Au cours des expérimentations, un colorant azoïque modèle a été utilisé qui est la tartrazine, utilisée dans l'industrie alimentaire,

Les meilleurs résultats de dégradations de tartrazine sont enregistrés lors de la photocatalyse dont le taux de dégradation est de 68% à un pH basique entre 6 et 9 et une concentration de TiO_2 qui est de 0.8g/l.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques:

- [1] N.CHEKIR. « Application des Procédés d'Oxydation Avancés et de rayonnement solaire au traitement de polluants émergents ». Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2015
- [2] Ministère des Ressources en Eau : Assainissement et traitement des eaux usées, (2006).
- [3] H.Hammouche. Algeria report country. Experts' consultation on wastewater management in the Arab world. The Arab water council, (2011).
- [4] Food and Agriculture Organization. The use of treated waste water in forest plantations in the near east region. Neareastforestry commission, p5, (2002).
- [5] T.Hartani. La réutilisation des eaux usées en irrigation : cas de la Mitidja en Algérie. Institut National d'Agronomie-Algerie, p3, (2004).
- [6] G.Amy, J.Debroux, R.Arnold et L.Wilson. Preozonation for enhancing the biodegradability of wastewater effluent in a potable-recovery soil aquifer treatment (SAT) system, 365-380, (1996).
- [7] GAID. A. E. K, "Épuration des eaux urbaines. Tome 1, OPU, Alger, Ed, office des publications universitaires. (1984).
- [8] Encyclopedia. Industrial chemistry, Water in Ullman's, Wiley-VCH Verlags, vol.8.épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.(1995)
- [9] Pharmaceuticals in Our Water Supply Are Causing Bizarre Mutations to Wildlife" Greg Peterson, E Magazine. 9 août(2007)<http://www.alternet.org/environnement...>
- [10] Miao, X.S. Bishay, F.Chen, M. and Metcalfe, C. D. "Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada". Environ. Sci. Technol. 38(13):3533-3541 (2004).
- [11] Lindberg, R.H. Olofsson, Rendahl, P.Johansson, M.I. Tysklind, M. and Anderson, B.A.V. "Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical/Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge." Environ. Sci. Technol. 428-435. . (2007)
- [12] J.T. Spadaro, L.Isabelle, V. Renganathan. Hydroxyl radical mediated degradation of azodyes : evidence for benzene generation. Environmental Science & Technology, 28, 1389-1393, (1994)
- [13] A.Haouas, H. Lachheb, M. KG-Esibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Hermann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, 31, 145-157, (2001)
- [14] Kolpin, D. W. Slopec, M. Meyer, M. T. Fulong, E. T. and Zaugg, S. D. "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions "Science of The Total environment 328 (1-3): 119-130.(2004) .
- [15] M. Flandrin-Bletty, « Technologie et chimie des textiles ». 2eme Editions CEPADUES, Toulouse, 185, (1991).
- [16] M.N. Crepy. Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).

Références bibliographiques

- [17] Batt, A. L. Kim, S. and Aga, D.S "Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants varying designs and operation." (2007).
- [18] M.Khadhraoui, H.Trabelsi, M.Ksibi, S.Bouguerra et B.Elleuch. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. Journal of Hazardous Materials, 974-981, (2009).
- [19] S.Khare, K.Ponday, R.Srivastrara et V.Singh. Removal of basic dye from water using wallastonite as adsorbent, p1163-1172, (1988).
- [20] J.M Chassériau, Conversion thermique du rayonnement solaire ; Dunod, 1984.
- [21] R. Bernard; G. Menguy ; M. Schwartz, Le rayonnement solaire conversion thermique et applications ; Technique et documentation Lavoisier, 2^{ème} édition 1980.
- [22] Desjardins R, le traitement des eaux , 2^e édition revue et améliorée, Montréal,(1990).
- [23] Chitour C.E, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} édition, Alger, (1981)- Huchon R, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.(2006).
- [24] Harker J.H., Richardson J.F., Backhurst J.F, Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5^{ème} édition, Edition Butter worth Heinemann,(2002).
- [25] J. Mallevialle, P.E.Odendaal, M.R. Wiesner, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw Hill, (1996).
- [26] R.Audinos, P.Isoard, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, (1986)
- [27] Alfa Arzate, Ph.D.REVUE DE LITTÉRATURE PROCÉDÉS DE SÉPARATION MEMBRANAIRE ET LEUR APPLICATION DANS L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE. 642-RVL-0508 Saint-Norbert d'Arthabaska, , p 19 , Le 30 mai (2008)
- [28] Dr. Mehdi METAICHE. TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 27, Juin (2014)
- [29] Dr. Mehdi METAICHE. TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 30, Juin (2014)
- [30] BOUCHARD, C., KOUADIO, P., ELLIS, D., RAHNI, M., LEBRUN, R.E. Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Vecteur Environnement; 33:4:28-38.(2000)
- [31] APTEL, P., BUCKLEY, C. A. Categories of membrane operations, chapitre 2 du livre Water Treatment Membrane Processes, AWWA-Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, New York, NY.(1996)
- [32] Dr. Mehdi METAICHE, TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 19, Juin (2014)
- [33] Alfa Arzate, Ph.D.Littérature procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire,. 642-RVL-0508 Saint-Norbert d'Arthabaska, Le 30 mai (2008)

Références bibliographiques

- [34] Mulder, Basic principles of membranetechnology. 2nd ed. Kluwer Avademic Publishers, London :264 p, (1951).
- [35] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. Journal of physical chemistry., 17, 513-759, (1988).
- [36] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, Journal of Water Research., 35, 387-396, (2001).
- [37]Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. Chemosphere., 46, 913-922, (2002).
- [38] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyphenylacetic acid in aqueous solutions, Journal of Water Research., 35, 1338-1343,(2001).
- [39] DE Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, Journal of Chemopshere., 45, 85-90, (2001).
- [40]Hoigné J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, Journal of Progress in Watter Technology., 10, 657-671, (1978).
- [41]Hoigné J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, Journal of Water Research., 17, 173-183, (1983).
- [42] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y, Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution, Journal of Agricultural and Food Chemistry., 42, 2625-2630, (1994).
- [43]Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. Journal of Agricultural and Food Chemistry.,42, 406-412, (1994).
- [44]Neyens E., Baeyens J., Weemaes M. and De HeyderBPilote-Scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, J.Hazard. mater, 98, 91-106, (2003).
- [45]H. Gerischer, A.J. Nozik, THE PRINCIPLES OF PHOTOELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION Plenum Press: New York, 1981;Vol. 69.
- [46]KebicheOunissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange inionique de quelques colorants cationiques presents dans les effluents liquids de la teinturerie de l'unité couvertexde Ain. DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [47]R.Andreozzi, V.Caprio, A.InsolaetR.Marotta. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, 51-59, (1999).
- [48] O.Legrini et E. Oliveros. Photochemical Processes for Water Treatment, 671-698, (1993).
- [49] D.Ollis et E.Pelizzetti. Photo-catalyzed destruction of water contaminants. Envir. Sci. Technol 25, 1522-1529, (1991).
- [50] S.C.Ameta, R.Ameta, J.Vardia, Z.Ali. Photocatalysis: a frontier of photochemistry. J.India Chem. Soc. 76, 281-287, (1999).

Références bibliographiques

- [51] A. Piscopo. " Traitement de l'eau par photocatalyse ". Thèse de doctorat. Université de Montréal, (2000).
- [52] H. Bun, J. Percherancier et B. Pouyet. Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, (1995).
- [53] S. Hammami. « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- [54] J. SIMON et B. DAUBY. « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) ». *Revue Scientifique des ISILF* n°22, (2008).
- [55] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sclafani, H. Hidaka et N. Serpone. « Photocatalytic degradation of nonylphenoethoxylated surfactants *Environ Sci. Technol.* 23, 1380-1385, (1989).
- [56] L. Rideh. « Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase ». Thèse de doctorat, INPL, Nancy (France), (1997).
- [57] O. Moumeni. « Traitement Sono chimique des eaux contaminées par le Vert de Malachite ». Thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2013).
- [58] L. Linsebigler, L. Guangquan, T. John, J. Yates. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. *Chem. Rev.* 95, 735-758, (1995).
- [59] C. Sarantopoulos. « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007)
- [60] F. Kiriakidou, D. Kondarides and X. Verykios. "The effect of operational parameters and TiO₂ doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes". *Catalysis Today*, 54, 119-130. (1999).
- [61] S. Ould-mame, O. Zahraa, M. Bouchy. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ - kinetic studies. *International journal of photoenergy*, 2, 59-66, (2000).
- [62] N. Nagaveni, G. Sivalingham, M. Hegde and G. Madras. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis :B Environmental*, 48, p 83-93, (2004).
- [63] G. Chantal, K. Benoit, L. Sylvie. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Technique de l'ingénieur*, J 1270, (2011)
- [64] M. Morwetz, C. Pirola, E. Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 247-254, (2003).
- [65] Rachel A., Subrahmanyam M. and Boule P. *Appl. Catal. B : Environ.* 37 301, (2002).
- [66] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. *J. Mater. Environ. Sci.* 4(2) 239-250, (2013).

Références bibliographiques

- [67] Furman M., Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C- Nancy. (2006)
- [68] Pichat P., Hoang-Van C., Mas D., Gouatailler. G., Gaysse C., Catal. Today, vol 63, 363, (2000)
- [69]Qamar M., Saquib M., Muneer M., Desalination. Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports « médias » : application à la conception d'un photoréacteur pilote, thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, 235, (2006).
- [70]C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M Ksibi, E. Elaoui, J.M. Hermann. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 158, 27-36, 2003
- [71]Herrmann M., Monnet C., Dussaud S., Malato J, Blanco M., Catalysis Today 53, 115-129; (2007).
- [72] E.Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewater in the presence of titanium dioxide. Journal of Hazardous Materials, 136, 85-94, (2006).
- [73]Malato S. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis" Recent overview and trends Catalysis Today :Vol 147; pp:1-59, (2009).
- [74] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei. Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation. Ceramics International, 35, 3061-3065, (2009).
- [75]Palas. Burcu, Ersoz. Gulin, Atalay. Suheyda, Process Safety and Environment Protection
<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.022>
- [76] L.Aoudjit, P.M.Martins, F.Madjene, D.Y.Petrovykh, S L.Mendez., *J.Hazard.Mater.* 344, 408(2018).
- [77] C.Galindo, J.Patrice, A.Kalt. "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)".Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 14, pp. 47-56, 2001.
- [78] A.Mills, R.Davies, H.Worsley. "Water Purification by Semiconductor, Photocatalysis".Chemical Society Reviews, 22, p 417-425, 1993.
- [79] Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, J.Photochem. Photobiol., A: Chem., 160 (2003), pp.195201